



B  
AW

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

HEIDEMANN et al.

Serial No. 09/830,996

Filed: May 3, 2001

For: SILVER- AND VANADIUM-CONTAINING MULTIMETAL OXIDE AND ITS USE

**MAIL STOP ISSUE FEE**

Art Unit: 1625

Examiner: Oh

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents and Trademarks, PO Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on:

OCTOBER 6, 2004

Date of Deposit

Karen Stamper

Person Making Deposit

Signature

OCTOBER 6, 2004

Date of Signature

Honorable Comm'r. of Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM TO PRIORITY


Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Con-vention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 198 51 786.6  
Filed: November 10, 1998

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,  
KEIL & WEINKAUF

  
Daniel S. Kim  
Reg. No. 51877

1350 Connecticut Ave., N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202)659-0100

DSK/kas

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 198 51 786.6

**Anmeldetag:** 10. November 1998

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Silber- und Vanadiumoxid enthaltendes  
Multimetalloxid und dessen Verwendung

**IPC:** C 01 G, B 01 J, C 07 D

Die Übereinstimmung der angehefteten Unterlage mit der in der Bibliothek des Deutschen Patent- und Markenamts vorhandenen Offenlegungsschrift wird bestätigt. Die Akte dieser Patentanmeldung ist bereits vernichtet worden.

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

München, den 21. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 51 786 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 G 31/00**  
B 01 J 23/68  
C 07 C 51/265  
C 07 D 307/89

②① Aktenzeichen: 198 51 786.6  
②② Anmeldetag: 10. 11. 1998  
④③ Offenlegungstag: 11. 5. 2000

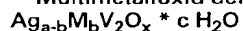
⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Heidemann, Thomas, Dr., 69469 Weinheim, DE;  
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Bauer, Stefan, 67069 Ludwigshafen, DE; Dietrich,  
Ulf, 67269 Grünstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Silber- und Vanadiumoxid enthaltendes Multimetalloxid und dessen Verwendung

⑤⑦ Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



in der M ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo, ist

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz (a-b)  $\geq 0,1$  ist und

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

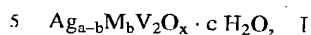
x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulver-Röntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d \ 3,41 \pm 0,3$ ,  $3,09 \pm 0,2$ ,  $3,02 \pm 0,2$ ,  $2,36 \pm 0,2$  und  $1,80 \pm 0,2$  Å hat,

daraus hergestellte Präkatalysatoren und Katalysatoren für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

DE 198 51 786 A 1

Die Erfindung betrifft ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

10 b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz (a-b)  $\geq 0,1$  ist und

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

x eine Zahl, die sich stöchiometrisch durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d \ 3,41 \pm 0,3$ ,  $3,09 \pm 0,2$ ,  $3,02 \pm 0,2$ ,  $2,36 \pm 0,2$  und  $1,80 \pm 0,2 \text{ \AA}$  hat.

15 Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heißer Flecken" ("hot spots") kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoesäure bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol.

20 Zur Abschwächung dieses "hot spots" wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d. h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin gelegen ist (DE-A 25 462 68, EP-A 28 64 48, DE-A 29 48 163, EP-A 16 32 31, US-A 46 65 200). Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem Reaktionsgas ausgesetzt werden, es können 35 die beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden (DE-A 28 30 765). Nach EP-A 16 32 31 können mehrere der genannten Maßnahmen zur Einstellung der beschriebenen Aktivitätsstrukturierung gleichzeitig angewendet werden. Die deutsche Patentanmeldung Aktenzeichen P 198 23 262 beschreibt eine Variante unter Einsatz von mehreren Katalysatoren, bei der die Aktivität der Katalysatoren von der Gaseintrittseite bis zur Gasaustrittseite quasi kontinuierlich zunimmt.

40 Um Verunreinigungen an störenden farbgebenden Komponenten wie Phthalid bzw. Naphthochinon zu minimieren und so ein PSA guter Qualität zu erhalten und um Verunreinigungen des Abgases durch Rest-Xylol bzw. Rest-Naphthalin zu vermeiden, wird die Reaktion unter Vollumsatz (d. h.  $> 99,9\%$  Umsatz bezüglich des eingesetzten Eduktes) gefahren (K. Towae et al. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A20, 1992, 181). Eine umfassende Schilderung des Standes der Technik zur selektiven o-Xylol-Oxidation sowie bezüglich des Verfahrens und der Katalysatorherstellung wird in WO 98/37 967 sowie von K. Towae et. al., siehe oben, gegeben.

45 In EP-A 256 352 wird eine besondere Verfahrensvariante zur Herstellung von PSA beschrieben, bei der zunächst o-Xylol in flüssiger Phase mit molekularem Sauerstoff an einem homogen gelösten Kobaltkatalysator zu Tolylsäure oxidiert wird und die entstandene Tolylsäure anschließend in der Gasphase an einem herkömmlichen Heterogenkatalysator zu PSA weiteroxidiert wird.

50 Als Katalysatoren haben sich für diese Oxidationsreaktionen sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem im allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten, nicht-porösen Trägermaterial, wie Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinnoxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Stecatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im allgemeinen neben Titandioxid, in Form seiner Anatas-Modifikation, Vanadumpentoxid. Des weiteren können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise in dem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Als solche Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(Dioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindern und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z. B. die Alkalimetalloxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid, die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität vermindern.

65 Obwohl die Verfahren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA, seit Jahrzehnten intensivst beforscht werden, besteht nach wie vor ein Bedarf an verbesserten Katalysatoren für diesen Zweck.

Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Ag/V-Verhältnis  $< 1$  sind als Silber-Vanadiumoxid-Bronzen

bekannt. Bei diesen handelt es sich um im allgemeinen halbleitende oder metallisch leitfähige oxidische Festkörper, die bevorzugt Schicht- oder Tunnelstrukturen aufweisen, wobei das Vanadium im  $[V_2O_5]_{\infty}$ -Wirtsgitter teilweise reduziert zu V (IV) vorliegt.  $\alpha$ - $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen weisen eine orthorhombische Kristallstruktur auf. Sie enthalten anreduzierte  $[V_2O_5]_{\infty}$ -Schichten parallel zur Netzebene (001), die aus kanten- und eckenverknüpften  $VO_5$ -Pyramiden bestehen. Die Ag-Kationen sind zwischen den anreduzierten  $[V_2O_5]_{\infty}$ -Schichten eingelagert. Im Falle der  $\beta$ - $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen mit  $x = 0,1-0,6$  liegen Tunnelstrukturen vor. Das zugrunde liegende  $\beta$ - $[V_2O_5]_{\infty}$ -Wirtsgitter ist unter Ausbildung großer Kanäle aus hochverzerrten  $VO_6$ -Oktaedern und verzerrt trigonal-bipyramidalen  $VO_5$ -Einheiten aufgebaut. Die Ag-Kationen sind in den Kanälen des  $\beta$ - $[V_2O_5]_{\infty}$ -Wirtsgitters eingelagert. Dagegen enthält die idealisierte Struktur der Vanadiumbronze  $\delta$ - $Ag_xV_2O_5$  ( $x = 0,6-0,9$ ) Schichten aus kantenverknüpften  $VO_6$ -Oktaedern, zwischen die die Ag-Kationen eingelagert sind.

Weitere Angaben zur Zusammensetzung und Kristallstruktur der oxidischen Bronzen sind beschrieben in A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 621-625 und in C. N. R. Rao, B. Ravéau, *Transition Metal Oxides*, VCH Publishers, Inc., New York, 1995, Seiten 176-179. Spezielle Angaben zur Darstellung und Struktur der  $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen finden sich in "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Silber, Teil B4, System-Nummer 61, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1974, S. 274-277.

Aus EP-A 856490 ist ein spezielles Silber-Vanadium-Oxid und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen bekannt, das in einer Festkörperreaktion zwischen AgO und einem Vanadiumoxid, wie  $V_2O_5$  oder  $V_6O_{13}$ , bei Temperaturen von 500°C bis 520°C erzeugt wird.

Auch die Verwendung von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen als Oxidationskatalysator ist bekannt. So beschreiben Y. I. Andreikov, A. A. Lyapkin und V. L. Volkov in *Neftekhimiya* 17, 559 (1977) die Verwendung von Ag- $V_2O_5$ -Bronzen mit einem Molverhältnis Ag :  $V_2O_5$  von 0,8 : 1 zur Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd/Benzoesäure, wobei die Selektivität zu Wertprodukten mit zunehmendem Umsatz abnimmt. Diese Katalysatoren werden durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien bei 750°C erhalten, wodurch ein 3-phasiges Gemisch entsteht, das aufgrund seiner Herstellungsweise eine geringe BET-Oberfläche hat. Zusätzlich können diese Katalysatoren Kupfer enthalten.

Ferner beschreiben E. I. Andreikov und V. Volkov in *Kinet. Katal.* 22, 963 (1981) sowie 22, 1207 (1981) die selektive Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin unter Verwendung von Ag- $V_2O_5$ -Bronzen mit einem Molverhältnis Ag :  $V_2O_5$  von 0-1 : 1, wobei ein Maximum bezüglich Aktivität/Selektivität im Bereich von 0,5-0,86 : 1 auftritt. Auch bei dieser Reaktion nimmt die Wertproduktselektivität mit zunehmendem Umsatz ab. Die in diesen Publikationen beschriebenen Katalysatoren werden ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien erhalten.

Weiterhin ist aus JP-A 46-42883 (1971) die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid unter Verwendung Ag- $V_2O_5$ -haltiger Katalysatoren mit einem Molverhältnis Ag :  $V_2O_5$  von 0,01-1 : 1 unter Zusatz von Tl in einem Molverhältnis Tl :  $V_2O_5$  von 0,01-1 : 1 bekannt. Mit diesem System werden zwar hohe Umsätze erreicht, die Wertproduktselektivität und Ausbeute sind aber unbefriedigend. Diese Katalysatoren werden durch Imprägnieren des Trägermaterials und anschließendes Trocknen und Calcinieren hergestellt.

JP-A 44-29045 (1969) beschreibt die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein mittels Silbervanadat-Katalysatoren, wobei in diesen Katalysatoren das Molverhältnis Ag/V  $\geq 1$  ist.

Schließlich ist die partielle Gasphasenoxidation von Toluol mit Silber-Vanadiumoxid-Bronzen aus US-A 3 485 876, DE-A 12 94 951 und US-A 41 37 259 bekannt. Das Ag : V-Molverhältnis in diesen Katalysatoren liegt bei 1 : 1. Ebenso ist die partielle Gasphasenoxidation von Cyclopentadien an Ag- $V_2O_5$  (mit einem V : Ag-Molverhältnis = 1 : 0,003) bekannt (K.-W. Jun et al., *Appl. Catal.* 63, 267-278 (1990)), wobei die Ag- $V_2O_5$ -Katalysatoren nur  $V_2O_5$  und keine anderen identifizierbaren Festkörperphasen aufweisen.

In allen Fällen war die Selektivität und Ausbeute zur Herstellung der gewünschten Wertprodukte unbefriedigend, so daß eine technische Anwendung der Silber-Vanadiumoxid-Bronzen wirtschaftlich uninteressant war.

Es bestand daher die Aufgabe neue Katalysatoren und Ausgangsverbindungen zu deren Herstellung für Verfahren zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren und Ausgangsverbindungen zur Verfügung zu stellen. Diese Katalysatoren sollten bezüglich Aktivität und Selektivität bei der Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, verbesserte Eigenschaften verglichen mit Katalysatoren auf Ag- $V_2O_5$ -Basis haben.

Dementsprechend wurden Multimetalloxide der allgemeinen Formel I



in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz (a-b)  $\geq 0,1$  ist und

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

die in einer Kristallstruktur vorliegen, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$   $3,41 \pm 0,3$ ,  $3,09 \pm 0,2$ ,  $3,02 \pm 0,2$ ,  $2,36 \pm 0,2$  und  $1,80 \pm 0,2$  Å hat, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung gefunden.

Des weiteren wurden Präkatalysatoren für die Herstellung oder Erzeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, gefunden, bestehend aus einem inerten, nicht porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines vorstehend genannten Multimetalloxids enthalten, sowie z. B. aus diesen Prä-

katalysatoren durch thermische Behandlung bei 200 bis 650°C erhältliche Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgebracht, die katalytisch aktive Masse enthaltenden Schicht oder Schichten, deren katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemischen dieser Verbindungen in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator dessen katalytisch aktive Masse auf einem inerten Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im Oxidationsreaktor einsetzt.

Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d[\text{\AA}]$ .

In der Regel weist das vollständige Pulverröntgenbeugungsdiagramm des erfindungsgemäßen Multimetalloxyds der Formel I unter anderem die in Tabelle 1 aufgelisteten 17 Beugungsreflexe auf. Weniger intensive Beugungsreflexe des Pulverröntgendiagramms des erfindungsgemäßen Multimetalloxyds der Formel I wurden in Tabelle 1 nicht berücksichtigt.

Tabelle 1

Beugungsreflex	d [Å]
1	15,23 ± 0,6
2	12,16 ± 0,4
3	10,68 ± 0,4
4	5,06 ± 0,3
5	4,37 ± 0,3
6	3,86 ± 0,3
7	3,41 ± 0,3
8	3,09 ± 0,2
9	3,02 ± 0,2
10	2,58 ± 0,2
11	2,48 ± 0,2
12	2,42 ± 0,2
13	2,36 ± 0,2
14	2,04 ± 0,2
15	1,93 ± 0,2
16	1,80 ± 0,2
17	1,55 ± 0,2

In Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad und der Texturierung der erhaltenen Kristalle des erfindungsgemäßen Multimetalloxyds kann es allerdings zu einer Abschwächung der Intensität der Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm kommen, die soweit gehen kann, daß einzelne intensitätsschwächere Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm nicht mehr detektierbar sind, ohne daß sich dies nachteilig auf die Eigenschaften der aus dem erfindungsgemäßen Multimetalloxyd hergestellten Präkatalysatoren und Katalysatoren nachteilig auswirkt. Das Fehlen einzelner intensitätsschwächerer Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm bei einem Multimetalloxyd der chemischen Zusammensetzung gemäß Formel I bedeutet somit nicht, daß ein nicht-erfindungsgemäßes Multimetalloxyd vorliegt, hingegen ist das Vorliegen sämtlicher 17 Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm ein Indiz dafür, daß es sich dabei um ein erfindungsgemäßes Multimetalloxyd besonders hoher Kristallinität handelt. Ein hoher Kristallinitätsgrad der erfindungsgemäßen Multimetalloxyde wirkt sich vorteilhaft auf deren Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Katalysatoren aus. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß Mischungen der erfindungsgemäßen Multimetalloxyde mit anderen kristallinen Verbindungen zusätzliche Beugungsreflexe aufweisen. Solche Mischungen des Multimetalloxyds mit anderen kristallinen Verbindungen können gezielt durch Vermischen des erfindungsgemäßen



Multimetalloxide hergestellt werden oder können bei der Präparation der erfindungsgemäßen Multimetalloxide durch nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsmaterialien entstehen.

Die Beugungsreflexe 1 bis 17 gemäß Tabelle 1 haben im allgemeinen die in Tabelle 2 angegebenen ungefähren relativen Intensitäten ( $I_{rel}$  [%]):

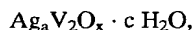
Tabelle 2

Beugungsreflex	$I_{rel}$ [%]
1	16
2	11
3	18
4	11
5	23
6	16
7	80
8	61
9	100
10	23
11	24
12	23
13	38
14	26
15	31
16	43
17	36

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen zur Intensität der Beugungsreflexe können die in Tabelle 2 angegebenen 17 Intensitätswerte in ihrer Relation zueinander schwanken.

Im Multimetalloxid der Formel I kann der Wert der Variablen a 0,3 bis 1,9, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9 betragen und der Wert der Variablen b bei 0 bis 0,5, vorzugsweise bei 0 bis 0,3, insbesondere bei 0 bis 0,1 liegen, wobei die Maßgabe gilt, daß die Differenz (a-b) größer oder gleich 0,1 ist. Die Zahl x bestimmt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente im Multimetalloxid der Formel I. Die Zahl c, die ein Maß für den Kristallwassergehalt ist, kann 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere 0 bis 1 betragen.

Besonders bevorzugte Multimetalloxide der Formel I haben eine Zusammensetzung der Formel



worin a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, der Wert der Variablen x sich aus der Häufigkeit und Wertigkeit der Silber- und Vanadiumkomponente bestimmt und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

Bei den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden handelt es sich um neue chemische Verbindungen.

Die neuen Multimetalloxide haben im allgemeinen eine faserförmige Kristallmorphologie, wobei das mittlere Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge  $<0,6$ , bevorzugt  $<0,3$  und besonders bevorzugt  $<0,1$  beträgt, wobei dieses Verhältnis selbstverständlich immer  $>0$  ist. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt in der Regel mehr als  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt 3 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere 10 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt 20 bis  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Als Metalle M können die Metalle Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo Bestandteile der erfindungsgemäßen Multimetalloxide sein, bevorzugt sind Na, K, Rb, Tl, Au, Cu, insbesondere K, Rb, Au, Tl und ganz besonders K und Rb.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide wird im allgemeinen eine Suspension von Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) mit der Lösung eines Silbersalzes in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung können polare organische Lösungsmittel, wie Polyether oder Amine, z. B. Pyridin, dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z. B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid ist ebenfalls möglich. Als Salze der Metallkomponente M werden in der Regel solche gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Wird Wasser als Lösungsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide verwendet, können beispielsweise die Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate, der Metallkomponente M eingesetzt werden, bevorzugt werden die Nitrate der betreffenden Metallkomponente M verwendet.

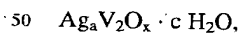
Die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit dem Silbersalz und gegebenenfalls dem Salz der Metallkomponente M kann im allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 275°C, vorzugsweise bei 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druckgefäß ausgeführt, vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3 Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise auf 5 Tage und mehr, ist möglich, im allgemeinen aber nicht wirtschaftlich. In der Regel wird die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit dem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salzen der Metallkomponente M zum erfindungsgemäßen Multimetalloxid während eines Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt.

Bei der Umsetzung verändert sich die orangefarbene Farbe der  $V_2O_5$ -Suspension und es bildet sich die neue Verbindung in Form einer dunkelbraunen Suspension.

Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a und b von Formel I ergebenden Mengen von  $V_2O_5$ , Silbersalz und gegebenenfalls dem Salz der Metallkomponente M miteinander umgesetzt. So wird im allgemeinen das Silbersalz mit dem Vanadiumpentoxid in einem Mengenverhältnis umgesetzt, das einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,3 bis 1,9 bzw. 0,5 bis 1,0. Besonders bevorzugt wird das Silbersalz bezüglich des Vanadiumpentoxids in einer Menge zugesetzt, die einem Atomverhältnis Ag : V von 0,3 bis 0,45 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,6 bis 0,9. Nach beendeter Umsetzung wird dabei das erfindungsgemäße Multimetalloxid mit faserförmiger Kristallmorphologie erhalten.

Das so gebildete erfindungsgemäße Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung des Multimetalloxids kann z. B. durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenen Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung sowohl in herkömmlichen Trocknern, aber auch z. B. in Gefriertrocknern durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft wird die Trocknung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung erhaltene Multimetalloxid vor dessen Trocknung salzfrei zu waschen. Die Sprühtrocknung wird im allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trocknungsgases – im allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, daß die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200°C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 140°C eingestellt. Falls eine Lagerung des Multimetalloxids nicht beabsichtigt ist, kann die erhaltene Multimetalloxid-Suspension auch ohne vorherige Isolierung und Trocknung des Multimetalloxids der weiteren Verwendung zugeführt werden, beispielsweise zur Beschichtung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxide werden als Vorläuferverbindung zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse von Schalenkatalysatoren, wie sie zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas eingesetzt werden, verwendet. Besonders vorteilhaft erweisen sich zu diesem Zweck Multimetalloxide gemäß Formel I, die eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6, vorzugsweise von kleiner 0,3 und besonders bevorzugt von kleiner 0,1 haben, wobei dieses Verhältnis immer größer als 0 ist. Von diesen Multimetalloxiden faserförmiger Kristallmorphologie sind zu diesem Zweck wiederum solche bevorzugt, deren BET-Oberfläche 3 bis 250 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 250 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 20 bis 80 m<sup>2</sup>/g beträgt. Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung werden zur Herstellung der genannten Schalenkatalysatoren besonders bevorzugt Multimetalloxide gemäß Formel I verwendet, in denen a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat und b, von technisch praktisch unvermeidbaren, durch die verwendeten Ausgangsmaterialien eingeschleppten Verunreinigungen abgesehen, gleich 0 ist, insbesondere solche der Formel



in der a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, c einen Wert von 0 bis 5 hat und x eine Zahl ist, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit des Silbers und des Vanadiums in diesem Multimetalloxid bestimmt.

Auch wenn die erfindungsgemäßen Multimetalloxide vorzugsweise für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, können sie auch als Vorläuferverbindung zur Herstellung herkömmlicher Träger- oder Vollkatalysatoren, also Katalysatoren die kein Trägermaterial enthalten, verwendet werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide besteht in deren Verwendung als Kathodenmaterial oder zur Herstellung von Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen, beispielsweise Batterien.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erfolgt zweckmäßigerweise über die Stufe eines sogenannten "Präkatalysators", der als solcher gelagert und gehandelt werden kann und aus dem der erfindungsgemäße Schalenkatalysator entweder durch thermische Behandlung hergestellt oder in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion erzeugt werden kann. Bei dem Präkatalysator handelt es sich somit um eine Vorstufe des fertigen Schalenkatalysators, bestehend aus einem unter den Bedingungen der Präkatalysator- und Schalenkatalysator-Herstellung als auch unter den Bedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten

30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines Multimetalloxids gemäß Formel I enthalten.

Als inertes, nichtporöses Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren im allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern.

Zur schalenförmigen Beschichtung des inertes Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid können im Prinzip bekannte Methoden des Standes der Technik angewandt werden. Beispielsweise kann die bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salze der Metallkomponente M erhaltene Suspension gemäß den Verfahren von DE-A 16 92 938 und DE-A 17 69 998 in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur auf den aus inertem Trägermaterial bestehenden Katalysatorträger aufgesprüht werden, bis die gewünschte Menge an Multimetalloxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators erreicht ist. Anstelle von Dragiertrommeln können analog zu DE-A 21 06 796 auch Wirbelbettbeschichter, wie sie in DE-A 12 80 756 beschrieben sind, zur schalenförmigen Aufbringung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids auf den Katalysatorträger, eingesetzt werden. Anstelle der bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einem Silbersalz und gegebenenfalls einem oder mehreren Salzen der Metallkomponente M erhaltenen Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, kann, besonders bevorzugt, eine Aufschlämmung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des erfindungsgemäßen Multimetalloxids bei diesen Beschichtungsverfahren verwendet werden. Analog EP-A 744214 können der Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, wie sie bei dessen Herstellung entsteht, oder einer Aufschlämmung eines Pulvers des erfindungsgemäßen, getrockneten Multimetalloxids in Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z. B. Ethylenglykol, 1, 4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, organische Bindemittel, bevorzugt Copolymere, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden, wobei Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt werden. Geeignete Bindemittel sind z. B. Vinylacetat/Vinylaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere. Werden als Bindemittel organische Copolymer-Polyester, z. B. auf Basis von Acrylat/Dicarbonsäureanhydrid/Alkanolamin, in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Aufschlämmung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zugesetzt, kann analog zur Lehre der deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen P 198 23 262.4 der Gehalt an Bindemittel auf 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlämmung, verringert werden. Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden werden im allgemeinen Beschichtungstemperaturen von 20 bis 500°C angewandt, wobei die Beschichtung in der Beschichtungsapparatur unter Atmosphärendruck oder unter reduziertem Druck erfolgen kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren wird die Beschichtung im allgemeinen bei 20 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, insbesondere bei 110 bis 190°C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen kann bei Verwendung eines polymeren Bindemittels bei der Beschichtung ein Teil des Bindemittels in der auf dem Katalysatorträger aufgetragenen Schicht verbleiben. Bei einer späteren Umwandlung des Präkatalysators in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 200°C bis 500°C entweicht das Bindemittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufgetragenen Schicht. Die Umwandlung des Präkatalysators in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator kann auch durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 500°C erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen bis 650°C, vorzugsweise wird die thermische Behandlung bei Temperaturen von über 200°C bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C durchgeführt.

Wie im Folgenden noch näher ausgeführt werden wird, beginnen sich die erfindungsgemäßen Multimetalloxide oberhalb 200°C, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 300°C unter Ausbildung von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen zu zersetzen, die Bestandteile der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren sind. Dementsprechend wird bei Beschichtungstemperaturen oberhalb von 200°C im allgemeinen bereits ein Teil der auf den Katalysatorträger aufgetragenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen zersetzt. Bei Beschichtungstemperaturen von 300 bis 500°C läuft diese Zersetzung praktisch vollständig ab, so daß bei einer Beschichtung bei 300 bis 500°C der erfindungsgemäße Schalenkatalysator ohne Durchlaufen der Vorstufe des Präkatalysators erhalten wird. Wird die Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden im Temperaturbereich von oberhalb 200°C bis 300°C vorgenommen, enthält die aufgetragene Schicht in der Regel und abhängig von der Art des verwendeten Multimetalloxids und der zur Durchführung der Beschichtung benötigten Zeit unterschiedliche Mengen sowohl des erfindungsgemäßen Multimetalloxids als auch der durch dessen teilweise Zersetzung entstandenen Silber-Vanadiumoxid-Bronzen.

Prinzipiell kann jede der vorstehend geschilderten Beschichtungsmethoden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bzw. der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren angewandt werden. Besonders vorteilhafte Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren werden jedoch erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren unter Berücksichtigung der vorstehenden Erläuterungen in Analogie zu den Katalysatorherstellverfahren von EP-A 714700 und WO 98/37 967 durch Beschichten des inertes Katalysatorträgers mit einem, vorzugsweise sprühtrockneten, Pulver des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, besonders bevorzugt mit einem Multimetalloxid mit den vorstehend genannten

vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich seiner BET-Oberfläche, Kristallmorphologie und chemischen Zusammensetzung, bei 20 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 200°C, insbesondere bei 110 bis 190°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines der genannten Bindemittel, hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß aus dem Multimetalloxid gemäß Formel I hergestellten Präkatalysatoren weisen in ihrem Röntgenbeugungsdiagramm Beugungsreflexe u. a. bei den Netzebenenabständen  $d$  auf, wie sie vorstehend für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide in Tabelle 1 angegeben worden sind.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden bevorzugt aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren hergestellt oder aus diesen Präkatalysatoren im Reaktor für die Oxidation der aromatischen Kohlenwasserstoffe in situ erzeugt.

Bei der thermischen Behandlung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bei Temperaturen von über 200 bis 650°C, vorzugsweise bei über 200°C bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C, die einer Temperung entspricht, werden diese in die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden umgewandelt. Dabei zersetzen sich das oder gegebenenfalls die im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu bereits bekannten und charakterisierten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen (s. Bull. Soc. Chim. France 3817, 1967). Dies kann durch Röntgenbeugungsdiagramme der durch die genannte thermische Behandlung des Präkatalysators erhaltenen, erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren festgestellt werden. Diese Umwandlung der im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen findet auch in situ im Reaktor zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, beispielsweise im Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, bei den dabei im allgemeinen angewandten Temperaturen von 300 bis 450°C statt, wenn man anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators einen erfindungsgemäßen Präkatalysator bei dieser Umsetzung einsetzt. Bis zum Ende der Umwandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zu den bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen ist dabei ein steter Anstieg der Aktivität des Schalenkatalysators zu beobachten. Die dabei entstehenden Silber-Vanadiumoxid-Bronzen sind somit ein katalytisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators.

Die katalytisch aktive Schale des erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysators enthält im allgemeinen 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Schicht, der so erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen, wobei das Silber und das Vanadium in der katalytisch aktiven Schale im allgemeinen in einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,45 vorliegen. Die Schichtdicke der die katalytisch aktiven Bestandteile enthaltenden Katalysatorschale beträgt im allgemeinen 10 bis 250  $\mu\text{m}$ . Dies gilt auch, falls die Katalysatorschale aus mehreren, nacheinander aufgetragenen Schichten besteht.

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren gegenüber Katalysatoren des Standes der Technik auf Silber-Vanadiumoxid-Basis (z. B. E. I. Andreikow; v. Volkov; Kinet. Katal. 22, 963 (1981) und Kinet. Katal. 22, 1207 (1981)) trotz ähnlicher Röntgenbeugungsdiagramme verbesserte Eigenschaften bei der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zu dem genannten Stand der Technik höhere BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zurückzuführen, die im allgemeinen 2 bis 100  $\text{m}^2/\text{g}$  vorzugsweise 2 bis 40  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt 3 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt und somit um ein Vielfaches höher ist, als nach dem Stand der Technik erzielbar. Offensichtlich führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zur Herstellung des Schalenkatalysators, vorzugsweise über die Stufe des Präkatalysators, zu einer größeren BET-Oberfläche der daraus erzeugten katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas verwendet. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im allgemeinen in separaten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren oder Präkatalysatoren werden hierzu in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z. B. mittels einer Salzschmelze, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Wird anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators ein erfindungsgemäßer Präkatalysator eingesetzt, entsteht daraus unter den Temperaturbedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Partialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA, ein erfindungsgemäßer Schalenkatalysator. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000  $\text{h}^{-1}$  geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 bis 300  $\text{g je Nm}^3$ , bevorzugt mit 70 bis 150  $\text{g je Nm}^3$  Gas des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Vorteilhaft wird die Gasphasenpartialoxidation so durchgeführt, daß man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen, der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern, wie sie in DE-A 22 01 528 oder DE-A 28 30 765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Wird die Umsetzung in zwei Reaktionszonen durchgeführt, wie in DE-

A 40 13 051 beschrieben, wird im allgemeinen die zum Gaseintritt des Reaktionsgases hin gelegene Reaktionszone, welche im allgemeinen 30 bis 80 Vol.-% des gesamten Katalysatorvolumens umfaßt, auf eine um 1 bis 20°C, vorzugsweise um 1 bis 10°C und insbesondere um 2 bis 8°C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gasaustritt hin gelegene Reaktionszone thermostatisiert. Eine solche Arbeitsweise wird als Zwei- oder Mehrzonenstrukturierung des Reaktors bezeichnet. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer einheitlichen Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, die sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff, z. B. o-Xylol, zunächst an einer Schüttung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators unter Teilumsatz zu Phthalsäureanhydrid und anderen Oxidationsprodukten, wie o-Tolylaldehyd, o-Tolylcarbonsäure und Phthalid, umgesetzt. Das resultierende Produktgemisch, das zusätzlich nicht umgesetztes o-Xylol enthält, kann dann weiterverarbeitet werden, indem, alternativ, entweder

- a) das o-Xylol vom Phthalsäureanhydrid und den anderen obengenannten Oxidationsprodukten, die Intermediate auf dem Reaktionsweg von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind, abgetrennt und zurückgeführt wird und der Strom aus Phthalsäureanhydrid und Intermediaten einer oder mehrerer weiterer Katalysatorschüttungen mit einem Schalenkatalysator auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis zugeführt wird, wo die Intermediate selektiv zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden; oder indem
- b) das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung, d. h. ohne o-Xylol-Abtrennung, über eine zweite oder gegebenenfalls über weitere Katalysatorschüttungen geleitet wird, wie sie gemäß Stand der Technik zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol verwendet werden können, z. B. Schalenkatalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis als katalytisch aktiven Bestandteilen. Dies kann unter Anwendung einer Zwei- oder Mehrzonenstrukturierung im selben Reaktor geschehen oder auch unter Anwendung eines Nachreaktors.

Durch diese Art der Reaktionsführung wird insgesamt eine deutlich höhere Phthalsäureanhydrid-Ausbeute erzielt als mit Katalysatoren des Standes der Technik allein, da die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren, o-Xylol und/oder Naphthalin wesentlich selektiver zu Phthalsäureanhydrid bzw. den vorstehend genannten Intermediaten oxidieren können, als dies bei alleiniger Verwendung von Katalysatorsystemen auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis gemäß Stand der Technik möglich ist. Durch die vorstehend genannte Kombination von Katalysatorschüttungen mit dem erfindungsgemäßen Schalenkatalysator in der ersten Reaktionszone und einer oder mehrerer aus Schalenkatalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis wird darüber hinaus der vollständige Umsatz des eingesetzten o-Xylols bei einer gleichzeitig hohen Selektivität für die Bildung von Phthalsäureanhydrid mit einer hohen Produktqualität ermöglicht.

#### Beispiel 1 (Herstellung von HNO<sub>3</sub>-haltigem Ag<sub>0,73</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60°C wurden 90,95 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (= 0,5 Mol) unter Rühren zugegeben. In die erhaltene orangefarbene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wässrige Lösung von 62,0 g AgNO<sub>3</sub> (= 0,365 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90°C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 380°C, Ausgangstemperatur (Luft) = 104°C).

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 45,0 m<sup>2</sup>/g. Die chemische Analyse ergab ein Ag/V-Atomverhältnis von 0,38. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm mit Hilfe eines Siemens Diffraktometers D 5000 unter Anwendung von Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Peltier-Detektor ausgestattet. Tabelle 3 zeigt das am erhaltene Pulver im 2θ-Bereich von 5 bis 65° gemessene Pulverröntgendiagramm, wiedergegeben in Gestalt der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände d [Å] sowie den zugehörigen, auf den intensitätstärksten Beugungsreflex bezogenen, relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] der verschiedenen Beugungsreflexe. Die relativen Intensitäten wurden aus den Peakhöhen der Beugungsreflexe ermittelt.

Tabelle 3

	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]
5	15,23	16
	12,16	11
	10,68	18
10	7,16	6
	6,10	5
	5,24	5
15	5,06	11
	4,37	23
	4,12	7
20	4,02	8
	3,86	16
	3,51	14
25	3,41	80
	3,26	13
	3,09	61
30	3,02	100
	2,78	13
	2,71	10
	2,58	23
35	2,50	21
	2,48	24
40	2,42	23

	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]
	2,36	38
45	2,30	17
	2,25	14
	2,10	13
50	2,04	26
	1,93	31
	1,85	13
55	1,80	43
	1,76	19
	1,70	18
60	1,55	36
	1,53	33
	1,49	17
65	1,44	14

In der folgenden Tabelle 4 sind zum Vergleich die entsprechenden Literaturdaten für  $\beta$ -Ag<sub>0,35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und  $\delta$ -Ag<sub>0,8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgeführt (aus: A. Casalot, M. Pouchard: Bull. Soc. Chim. France 3817 (1967); Tableau III)

Tabelle 4

$\beta$ -Ag <sub>0,35</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		$\delta$ -Ag <sub>0,80</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
7,20	12	4,85	20
6,96	8	4,38	2
4,72	40	3,507	24
3,83	40	3,232	72
3,497	12	2,910	100
3,367	20	2,768	40
3,045	100	2,544	32
2,910	55	2,418	16
2,887	50	2,270	2
2,720	38	2,241	2
2,616	16	2,189	4
2,443	12	1,967	4
2,363	12	1,945	8
2,164	17	1,916	3
1,971	25	1,855	16
1,861	12	1,828	24
1,802	30	1,754	6

Beispiel 2 (Herstellung von Nitrat-freiem Ag<sub>0,73</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene dunkelbraune Suspension wurde über ein Filter abgesaugt und mit 7 l Wasser nachgewaschen. Das zuletzt erhaltene Filtrat war Silber-frei. Der erhaltene dunkelbraune Filterkuchen wurde bei 110°C im Vakuumtrockenschrank 15 Stunden lang getrocknet.

Das erhaltene Pulver wies eine spezifische Oberfläche nach BET von 47,5 m<sup>2</sup>/g auf. Die chemische Analyse ergab ein Ag/V-Atomverhältnis von 0,34. Eine potentiometrische Bestimmung des Oxidationszustands der Vanadiumkomponente im erhaltenen Pulver zeigte das Vorliegen von ganz überwiegend Vanadium (V) (37,7 Gew.-%) neben sehr wenig Vanadium (IV) (0,2 Gew.-%). Wie die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, weist das erhaltene Pulver eine faserförmige Morphologie auf. Das Pulverröntgenbeugungsdiagramm stimmte mit dem des Produkts des Beispiels 1 überein.

## Beispiel 3 (Herstellung der Vergleichskatalysatoren)

## Vergleichskatalysator (a)

50,0 kg Ringe aus Steatit (Magnesiumsilikat) mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension von 25,0 kg Anatas einer BET-Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g, 1,81 kg Vanadyloxalat, 0,143 kg Cäsiumsulfat, 38 kg Wasser und 9,85 kg Formamid solange besprüht, bis das Gewicht der auf diese Weise aufgetragenen Schicht 10,0% des Gesamtgewichts (nach Calcination bei 450°C; für diese Bestimmung werden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben aus der Dragiertrommel entnommen und bei 450°C calciniert) des fertigen Schalenkatalysators betrug. Die auf diese Weise aufgetragene katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,40 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und 95,6 Gew.-% Titandioxid (ber. als TiO<sub>2</sub>).

## Vergleichskatalysator (b)

50 kg Ringe aus Steatit (Magnesiumsilikat) mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 28,6 kg Anatas mit einer BET-Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g, 4,11 kg Vanadyloxalat, 1,03 kg Antimontrioxid, 0,179 kg Ammoniumdi-hydrogenphosphat, 0,046 kg Cäsiumsulfat, 44,1 kg Wasser und 9,14 kg Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5% des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators betrug (nach Calcination bei 450°C). Die auf diese Weise aufgetragene katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, bestand aus 0,15 Gew.-% Phosphor (be-

rechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 89,05 Gew.-% Titandioxid (berechnet als  $TiO_2$ ).

## Erfindungsgemäßer Katalysator (c)

## ("Präkatalysator")

Das nach Beispiel 1 hergestellte  $HNO_3$ -haltige  $Ag_{0,73}V_2O_x$ -Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Ringe aufgebracht: 700 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 Minuten mit 115 g des  $HNO_3$ -haltigen  $Ag_{0,73}V_2O_x$ -Pulvers unter Zusatz von 56 g eines 30 Gew.-% Wasser und 70 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse betrug nach Wärmebehandlung bei 400°C für 1/2 h 12,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators. Diese Gewichtsbestimmung wurde jeweils mit zu verschiedenen Zeitpunkten der Dragiertrommel entnommenen Probenmengen des Präkatalysators durchgeführt; der Präkatalysator selbst wurde bei seiner Herstellung nicht auf 400°C erhitzt.

## Beispiel 4 (Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit den Vergleichskatalysatoren 3 (a) und 3 (b))

Von unten nach oben wurden jeweils 1,30 m des Katalysators 3b und anschließend 1,60 m des Katalysators 3a in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäuremelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0  $Nm^3$ -Luft geleitet. Dabei wurde bei Beladungen mit 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60–80 g o-Xylol/ $Nm^3$  Luft und einer Salzbadtemperatur von 352–355°C eine durchschnittliche Phthalsäureanhydrid-(PSA)-Ausbeute von 113,3 Gew.-% erreicht (Ausbeute bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol). Der Umsatz betrug >99,95%, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei <0,20 Gew.-%.

Beispiel 5 (Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einer Kombination des erfindungsgemäßen Präkatalysators (c) mit den bekannten Katalysatoren 3(a) und 3(b) in einem Rohr).

Von unten nach oben wurden jeweils 0,90 m des Katalysators 3(b), 0,80 m des Katalysators 3(a) und anschließend 1,20 m des Präkatalysators 3(c) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäuremelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0  $Nm^3$  Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60 bis 80 g o-Xylol/ $Nm^3$ -Luft geleitet. Dabei wurde bei 60–80 g Beladung und einer Salzbadtemperatur von 353–358°C eine durchschnittliche PSA-Ausbeute von 115,4 Gew.-% erreicht (Ausbeute bedeutet das erhaltene Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol). Der Umsatz betrug >99,94%, der Rest-Phthalid-Gehalt am Reaktorausgang lag bei <0,20 Gew.-%.

Beispiel 6 (Vergleich mit  $Ag/V_2O_5$ -Bronze bei Teilumsatz)

## a) Herstellung des Vergleichskatalysators 6a

Eine Mischung aus 90,95 g  $V_2O_5$  (0,5 Mol) und 62,0 g  $AgNO_3$  (0,365 Mol) wurde in Anlehnung an die Angaben der Literaturstelle (E. I. Andreikov, V. L. Volkov, Kin. Katal. 22, 963 (1981)) durch thermische Behandlung bei 750°C an der Luft umgesetzt. Es bildete sich eine Verbindung der Brutto-Zusammensetzung  $Ag_{0,73}V_2O_x$ . Die erstarrte Schmelze wurde zu einem Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 1–10  $\mu m$  gemahlen. Eine Röntgenbeugungsaufnahme dieses Pulvers ergab, daß das Vergleichs-Ag-V-Oxid aus  $\delta$ -Ag/Vanadiumoxid-Bronze (Hauptprodukt, Strukturtyp  $\delta$ - $Ag_{1,2}V_3O_8$ ) und  $\beta$ -Ag/V-Bronze (Nebenprodukt, Strukturtyp  $\beta$ - $Ag_{0,35}V_2O_5$ ) bestand. Die für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide charakteristischen Beugungslinien bei  $d = 3,41 \pm 0,3$ ,  $3,09 \pm 0,2$ ,  $3,02 \pm 0,2$ ,  $2,36 \pm 0,2$  und  $1,80 \pm 0,2$  Å (wiedergegeben in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d$  [Å]) wurden nicht gefunden. Das so hergestellte Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 Minuten mit 123,9 g des  $Ag_{0,73}V_2O_x$ -Pulvers unter Zusatz von 45 g eines 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse betrug nach Wärmebehandlung für 1/2 h bei 400°C 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

## b) Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators 6b

Das nach dem Beispiel 1 hergestellte  $HNO_3$ -haltige  $Ag_{0,73}V_2O_x$ -Pulver wurde, wie folgt, auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3,5 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 20°C während 20 min mit 135,9 g des Pulvers aus Beispiel 1 unter Zusatz von 62 g eines 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach Wärmebehandlung bei 400°C für 1/2 h 14,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

## c) Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit dem Vergleichskatalysator 6a sowie mit dem erfindungsgemäßen Katalysator 6b

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 15 mm wurden jeweils 135 g des Katalysators 6a bzw. des Katalysators 6b eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäuremelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 360  $Nl$ -Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 40–50 g o-



Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft geleitet. Nach beendeter Reaktion wurden die Katalysatorausbauprüben bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche untersucht. In der nachstehenden Tabelle 5 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 5

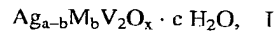
Katalysator	Salzbadtemperatur (°C)	Umsatz (%)	CO <sub>x</sub> <sup>1)</sup> Selektivität (%)	C <sub>8</sub> <sup>2)</sup> Selektivität (%)	Bruttozusammensetzung	Phasen-Zusammensetzung nach Reaktion	BET-Oberfläche nach Reaktion (m <sup>2</sup> /g)
Vergleich 6a	400	30	20,1	78,4	Ag <sub>0,73</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	$\delta$ -Ag <sub>0,73</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Hauptmenge) $\beta$ -Ag <sub>0,35</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Nebenmenge)	0,4
	420	44	23,4	74,0			
	440	55	25,8	72,1			
erfindungs- gemäß 6b	325	30	6,5	92,3	Ag <sub>0,73</sub> V <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	$\delta$ -Ag <sub>0,73</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Hauptmenge) $\beta$ -Ag <sub>0,35</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Nebenmenge)	6,8
	330	45	8,5	90,2			
	335	55	9,9	88,6			

Die Restselektivität zu 100 % betrifft weitere Nebenprodukte wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Benzoesäure

1) CO<sub>x</sub>-Selektivität entspricht Anteil von Verbrennungsprodukten (CO, CO<sub>2</sub>)

2) C<sub>8</sub>-Selektivität entspricht Anteil an Phthalsäureanhydrid und den Intermediaten o-Tolylaldehyd, o-Tolylcarbonsäure und Phthalid.

1. Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



in der M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 und

b einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, daß die Differenz  $(a-b) \geq 0,1$  ist und

c einen Wert von 0 bis 20 hat und

x eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet,

das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$   $3,41 \pm 0,3$ ,  $3,09 \pm 0,2$ ,  $3,02 \pm 0,2$ ,  $2,36 \pm 0,2$  und  $1,80 \pm 0,2$  Å hat.

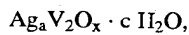
2. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, das eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6 aufweist.

3. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, das eine spezifische Oberfläche nach BET von 3 bis 250  $\text{m}^2/\text{g}$  hat.

4. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, in dem a einen Wert von 0,5 bis 1,0, b einen Wert von 0 bis 0,3 und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

5. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, in dem a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, b einen Wert von 0 bis 0,1 hat und c einen Wert von 0 bis 1 hat.

6. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 der Formel



in der a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, x die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und c einen Wert von 0 bis 5 hat.

7. Multimetalloxid gemäß Anspruch 1, dessen Pulverröntgendiagramm die folgenden 17 Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$  [Å] aufweist:

Beugungsreflexe	$d$ [Å]
1	$15,23 \pm 0,6$
2	$12,16 \pm 0,4$
3	$10,68 \pm 0,4$
4	$5,06 \pm 0,3$
5	$4,37 \pm 0,3$
6	$3,86 \pm 0,3$
7	$3,41 \pm 0,3$
8	$3,09 \pm 0,2$
9	$3,02 \pm 0,2$
10	$2,58 \pm 0,2$
11	$2,48 \pm 0,2$
12	$2,42 \pm 0,2$
13	$2,36 \pm 0,2$
14	$2,04 \pm 0,2$
15	$1,93 \pm 0,2$
16	$1,80 \pm 0,2$
17	$1,55 \pm 0,2$

8. Multimetalloxid gemäß Anspruch 7, dessen Beugungsreflexe 1 bis 17 die nachfolgenden ungefähren relativen Intensitäten ( $I_{\text{rel}}$  [%]) aufweisen:

Beugungsreflexe	I <sub>rel</sub> [%]	
1	16	
2	11	5
3	18	
4	11	
5	23	10
6	16	
7	80	
8	61	15
9	100	
10	23	
11	24	20
12	23	
13	38	
14	26	25
15	31	
16	43	
17	36	30

9. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Flüssigkeit suspendiertes Vanadiumpentoxid mit einer Lösung eines Silbersalzes, gegebenenfalls unter Zusatz eines Salzes des Metalls M erhitzt und isoliert. 35
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigkeit Wasser verwendet. 35
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Multimetalloxid durch Sprühtrocknen oder Abfiltrieren und Trocknen isoliert. 35
12. Verwendung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen. 40
13. Präkatalysator für die Herstellung oder Erzeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten ein Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 enthalten. 40
14. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der 30 bis 100 Gew.-% eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1, bezogen auf das Gesamtgewicht der schalenförmig aufgetragenen Schicht oder Schichten, enthält. 45
15. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, dessen inertes, nichtporöses Trägermaterial aus Steatit besteht. 45
16. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 2 enthält. 45
17. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-% eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 3 enthält. 50
18. Präkatalysator gemäß Anspruch 13, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 6 enthält. 50
19. Schalenkatalysator für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, bestehend aus einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgetragenen, die katalytisch aktive Masse enthaltende, schalenförmige Schicht oder Schichten, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat. 55
20. Schalenkatalysator gemäß Anspruch 19, der unter Verwendung eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist. 60
21. Schalenkatalysator gemäß Anspruch 19, der aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 13 hergestellt worden ist. 60
22. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht porösen Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 65

bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im Oxidationsreaktor einsetzt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, verwendet, der in situ im Oxidationsreaktor aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 13 erzeugt worden ist.

24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten zum Gaseintritt in den Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttung einen Schalenkatalysator einsetzt, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, und in einer folgenden, zum Gasaustritt aus dem Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttung einen Schalenkatalysator zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden einsetzt, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält.

25. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol oder Naphthalin oder Mischungen aus o-Xylol und Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.